



**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Aktenzeichen: 103 34 504.3

Anmeldetag: 29. Juli 2003

Anmelder/Inhaber: Basell Polyolefine GmbH, 50389 Wesseling/DE

Bezeichnung: Verfahren zum Granulieren von Pulver aus thermo-
plastischen Polymeren

IPC: B 29 B, C 08 J, B 01 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 29. April 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Agurke

BEST AVAILABLE COPY

Verfahren zum Granulieren von Pulver aus thermoplastischen Polymeren

- Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Granulieren von Pulver aus thermoplastischen Polymeren, insbesondere von thermoplastischen Polyolefinen, vorzugsweise mit multimodaler Molmassenverteilung, bei dem das in dem Polymerisationsreaktor oder den Polymerisationsreaktoren hergestellte Polymerpulver in einem Extruder aufgeschmolzen und homogenisiert, dann durch eine Extrusionsdüse gepresst und danach zerkleinert und abgekühlt wird.
- 10 Die Granulierung von thermoplastischen Polymeren ist bekannt und dient dazu, das Polymer zu homogenisieren und ggf. Zuschlagstoffe und Additive wie Stabilisatoren, Färbemittel, Mittel zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, Füllstoffe und ähnliche mehr in das Polymer einzuarbeiten. Außerdem lässt sich die Handhabung der thermoplastischen Polymeren bei Transport und Weiterverarbeitung durch
- 15 Granulierung erheblich gegenüber der Handhabung von Pulver verbessern.

- Neben der direkten Kopplung von Polymerisation und Granulierung, bei der das Polymerpulver aus dem Polymerisationsprozess getrocknet und dem Extruder dann unmittelbar zugeführt wird, ist insbesondere bei sogenannten Compoundier-Verfahren
- 20 die Zugabe von Polymerpulver zum Extruder bei einer Temperatur, die der Umgebungstemperatur entspricht, üblich. Dies liegt insbesondere an der Zwischenlagerung des Polymerpulvers in Siloanlagen und an den Transportmethoden über pneumatische Fördersysteme, wobei im allgemeinen eine Abkühlung des Pulvers bis auf Umgebungstemperatur eintreten kann.

- 25 Bei der Compoundierung wird also in aller Regel Polymerpulver dem Extruder bei Umgebungstemperatur als Schüttgut zugeführt. Das Pulver muss dabei nach der Einzugszone im Extruder durch mechanische Reibungskräfte mehr und mehr erhitzt und schließlich Zug um Zug aufgeschmolzen werden. Die bekannten Granulierverfahren sind allerdings im Hinblick auf ihre Durchsatzleistung, die damit verbundene
- 30 Maschinenbelastung und die Produktqualität des Granulats noch verbesserungswürdig.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, ein Verfahren zum Granulieren von thermoplastischen Polymeren anzugeben, bei dem die Effektivität der Homogenisierung bei der Granulierung bei gleichbleibendem Durchsatz gesteigert wird oder bei dem die Maschinenbelastung reduziert werden kann, was sich durch einen verminderten Energiebedarf und eine verringerte Reparaturanfälligkeit bzw. reduzierte Ausfallzeiten bemerkbar macht, oder bei dem der Produktdurchsatz bestehender Granulieranlagen bei gleichbleibender Homogenisierungsqualität gesteigert werden kann.

10 Gelöst wird diese Aufgabe durch ein Verfahren der eingangs genannten Gattung, dessen Kennzeichenmerkmal darin zu sehen ist, dass dem Polymerpulver vor der Aufgabe auf den Extruder ein organisches Lösungs- oder Suspensionsmittel in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht aus Polymerpulver plus Lösungs- oder Suspensionsmittel, zugegeben wird.

15 Vorzugsweise wird die erfindungsgemäße Lösungs- oder Suspensionsmittelzugabe dadurch bewirkt, dass das Polymerpulver, das im Polymerisationsreaktor in Suspension hergestellt wird, keiner vollständigen Trocknung unterzogen wird, sondern nur soweit, dass die gewünschte Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel im Polymerpulver sich von selbst einstellt. Die bevorzugte Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel liegt erfindungsgemäß im Bereich von 0,0015 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,002 bis 10 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt von 0,01 bis 5 Gew.-%.

20 Eine weitere Möglichkeit, die Aufgabe erfindungsgemäß zu lösen besteht darin, ein bereits getrocknetes Polymerpulver vorzulegen, dieses Pulver mit einer entsprechenden Menge an organischem Lösungs- oder Suspensionsmittel zu vermischen und die Mischung dann dem Extruder zur Granulierung zuzuleiten.

30 Als organische Lösungs- oder Suspensionsmittel werden erfindungsgemäß gesättigte oder alicyclische oder mehrfachcyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit einer Anzahl von C-Atomen im Bereich von 3 bis 18, vorzugsweise von 4 bis 12, eingesetzt oder eine Mischung von diesen.

Durch die Anwesenheit der erfindungsgemäßen Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel erniedrigt sich die Schmelzenthalpie des Polymerpulvers und die Homogenisierung im Extruder wird bei gleicher Energiezufuhr intensiviert, was sich im Ergebnis dadurch bemerkbar macht, dass in dem Polymer weniger Stippen beobachtet werden.

Als vorteilhafte Polymere, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren besonders gut granuliert werden können haben sich insbesondere Standardpolymere wie Polyolefine Polyester oder Polyamide, vorzugsweise aber Polyethylen oder Polypropylen erwiesen. Bei Polyethylen ist das erfindungsgemäße Verfahren dann besonders geeignet, wenn das Polyethylen eine multimodale Molmassenverteilung besitzt, weil bei diesem Material dann zusätzliche Anquelleffekte auftreten, die zu besonders günstiger Homogenisierung führen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat insbesondere den Vorteil, dass die Granulierung großtechnisch unter verbesserten wirtschaftlichen Bedingungen durchgeführt werden kann. Die Kosten für das Trocknen von Polymerpulver werden deutlich reduziert, weil der besonders energie- und kostenintensive Trockenschritt zum Entfernen der letzten 5 % Suspensionsmittel entfallen kann. Die Produktqualität verbessert sich, da weniger Stippen auftreten und das Polymer im Extruder weniger thermisch und mechanisch belastet wird. Die Maschinenstandzeiten für die Extruder verlängern sich, weil bei gleichem Durchsatz an Polymerpulver weniger Energie benötigt wird und damit das vorhandene Material weniger Belastungen ausgesetzt und damit weniger reparaturanfällig wird. Umgekehrt erhöht sich der Durchsatz, wenn die Maschinen bei gleichbleibender Energiezufuhr betrieben werden, und damit die Rentabilität des Verfahrens.

Beispiel 1 (erfindungsgemäß)

Ein bimodales Polyethylen wurde in Anwesenheit eines hochaktiven Ziegler Katalysators in zwei in Serie geschalteten Reaktionskesseln in Suspension in Hexan als

Suspensionsmittel hergestellt. Das bimodale Polyethylen hatte einen Anteil von 48 Gew.-% niedermolekulares Homopolymer und einen Anteil von 52 Gew.-% hochmolekulares Copolymer. Die Dichte des bimodalen Polyethylens betrug $0,955 \text{ g/cm}^3$, während sein MFI_5 einen Wert von $0,35 \text{ dg/min}$ hatte.

5

Das pulverförmige Polyethylen wurde nach Verlassen der Reaktionskessel dem normalen Trocknungsprozess unterzogen, aber der Prozess wurde vorzeitig abgebrochen, so dass eine Menge an Hexan von genau 2,2 Gew.-% in dem Polymerpulver zurückblieben.

10

Das Pulver wurde auf einen Extruder gegeben und bei einer konstanten Energiezufuhr zu Granulat verarbeitet. Aus dem Granulat wurden anschließend in einem Folienblasprozess Folien mit einer Dicke von $25 \mu\text{m}$ hergestellt, an denen das Vorhandensein von Stippen durch optische Untersuchung unter dem Mikroskop untersucht wurde. Das Ergebnis ist in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

15

Beispiel 2 (Vergleichsbeispiel)

20 Das gleiche Polymer wie in Beispiel 1 wurde nach dem Verlassen der Reaktionskessel dem normalen Trocknungsprozess unterzogen, aber der Prozess wurde vollständig zu Ende geführt, so dass eine Menge an Hexan von weniger als 0,001 Gew.-% in dem Polymerpulver zurückblieben.

25 Das so getrocknete Pulver wurde auf den gleichen Extruder wie in Beispiel 1 gegeben und unter exakt gleichen Bedingungen zu Granulat verarbeitet. Aus dem Granulat wurden auf der Folienblasanlage Folien mit einer Dicke von $25 \mu\text{m}$ hergestellt, die der gleichen Untersuchung unterzogen wurden wie in Beispiel 1.

30

Tabelle

	Anzahl der Stippen
Beispiel 1	396/100 cm ²
Beispiel 2	1408/100 cm ²

* * * * *

Patentansprüche:

- 5 1. Verfahren zum Granulieren von Pulver aus thermoplastischen Polymeren, bei dem das in einem Polymerisationsreaktor hergestellte Polymerpulver in einem Extruder aufgeschmolzen und homogenisiert, dann durch eine Extrusionsdüse gepresst und granuliert wird, dadurch gekennzeichnet, dass dem Polymerpulver vor der Aufgabe auf den Extruder ein organisches Lösungs- oder Suspensionsmittel in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aus Polymerpulver plus Lösungs- oder Suspensionsmittel, zugesetzt wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als thermoplastische Polymere Polyolefine eingesetzt werden.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Polymere Polyolefine mit multimodaler Molmassenverteilung eingesetzt werden.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungs- oder Suspensionsmittelzugabe dadurch geschieht, dass das Polymerpulver, das im Polymerisationsreaktor in Suspension hergestellt wird, keiner vollständigen Trocknung unterzogen wird, sondern nur soweit angetrocknet wird, dass die gewünschte Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel im Polymerpulver sich im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-% einstellt.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungs- oder Suspensionsmittelzugabe dadurch geschieht, dass die Zugabe zu trockenem Polymerpulver so erfolgt, dass die gewünschte Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel im Polymerpulver sich im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-% einstellt.
- 30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösungs- oder Suspensionsmittelzugabe durch Zugabe im Extruder so erfolgt, dass die gewünschte Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel im Polymerpulver im Bereich von 0,001 bis 20 Gew.-% eingestellt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel in dem Pulver aus thermoplastischem Polymer im Bereich von 0,0015 bis 15 Gew.-% liegt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel in dem Pulver aus thermoplastischem Polymer im Bereich von 0,002 bis 10 Gew.-% liegt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Lösungs- oder Suspensionsmittel in dem Pulver aus thermoplastischem Polymer im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.-% liegt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als organisches Lösungs- oder Suspensionsmittel ein gesättigter oder cyclischer oder multicyclischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff mit einer Anzahl von C-Atomen im Bereich von 3 bis 18, vorzugsweise von 4 bis 12, eingesetzt wird.

* * * * *

Zusammenfassung

5

Titel: Verfahren zum Granulieren von Pulver aus thermoplastischen Polymeren

- 10 Bei einem Verfahren zum Granulieren von thermoplastischen Polymeren, insbesondere von thermoplastischen Polyolefinen, wird das in dem Polymerisationsreaktor hergestellte Polymerpulver in einem Extruder aufgeschmolzen und homogenisiert, dann durch eine Extrusionsdüse gepresst und granuliert. Nach der Erfindung wird dem Polymerpulver vor der Aufgabe auf den Extruder ein organisches Lösungs- oder
- 15 Suspensionsmittel in einer Menge im Bereich von 0,001 bis 20 Gew-% zugesetzt. Die Erfindung eignet sich besonders zur Granulierung von Polyethylen oder Polypropylen.

20

* * * * *

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.